

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11065126
PUBLICATION DATE : 05-03-99

APPLICATION DATE : 13-08-97
APPLICATION NUMBER : 09218541

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : OKAMOTO HIDEAKI;

INT.CL. : G03F 7/30 G03F 7/00 G03F 7/32

TITLE : DEVELOPING METHOD OF PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE
AND DEVELOPER TO BE USED FOR THE METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing method of a photosensitive lithographic printing plate and to provide a developer to be used in this method by which decrease in developing performance with time or due to repeated use is suppressed, good developing property and firm image strength can be obtd. without contamination in a non-picture part in the developing process of a photosensitive lithographic printing plate having a photosensitive layer comprising a photopolymerizable photosensitive resin compsn. formed on the surface of an aluminum plate supporting body.

SOLUTION: A lithographic printing plate having a photosensitive layer formed on the surface of an aluminum supporting body is exposed to light to form an image and developed with a developer having 8.5 to 11.5 pH and 3 to 30 mS/cm conductivity and comprising an aq. soln. of carbonates and hydrogen carbonates of alkali metals. The photosensitive layer consists of a photopolymerizable photosensitive resin compsn. comprising ethylene-type unsatd. bond-contg. monomers, a photopolymn. initiator and a polymer binder.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-65126

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/30
7/00
7/32

識別記号

5 0 3

F I

G 0 3 F 7/30
7/00
7/32

5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-218541

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月13日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 岡本 英明

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版の現像方法およびそれに用いる現像液

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された感光性平版印刷版を現像するにおいて、経時や繰り返しの使用による現像性能の低下が抑えられると共に、非画像部の汚れもなく、良好な現像性と強固な画像強度が得られる感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液を提供する。

【解決手段】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合材からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版を、画像露光した後、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液であって、pH 8.5～11.5、導電率3～30 mS/cmの現像液で現像する感光性平版印刷版の現像方法、およびその現像液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合材からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版を、画像露光した後、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液であって、 $\text{pH}8.5 \sim 11.5$ 、導電率 $3 \sim 30 \text{ mS/cm}$ の現像液で現像することを特徴とする感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項2】 高分子結合材が、カルボキシル基含有重合体からなる請求項1に記載の感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項3】 カルボキシル基含有重合体が、側鎖にエチレン性不飽和結合を有する請求項2に記載の感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項4】 エチレン性不飽和結合含有単量体が、アクリロイル基またはメタクリロイル基含有燐酸エステルを含有する単量体混合物である請求項1ないし3のいずれかに記載の感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項5】 現像液が、アルカリ金属の炭酸塩の濃度を A （モル／リットル）、アルカリ金属の炭酸水素塩の濃度を B （モル／リットル）、液温を T （ $^{\circ}\text{C}$ ）として、下記の三つの式を同時に満足している請求項1ないし4のいずれかに記載の感光性平版印刷版の現像方法。

$$0.0001 \leq A \leq 1$$

$$0 \leq T \leq 60$$

$$(100 - T) A^{0.6} / 2 \leq 75 B \leq (100 - T) A^{0.6}$$

【請求項6】 アルミニウム板支持体の表面が、電解研磨されてなる請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性平版印刷版の現像方法。

【請求項7】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合材からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像液であって、 $\text{pH}8.5 \sim 11.5$ 、導電率 $3 \sim 30 \text{ mS/cm}$ であるアルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液からなることを特徴とする感光性平版印刷版用現像液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液に関し、さらに詳しくは、経時や繰り返しの使用による現像性能の低下が抑えられると共に、非画像部の汚れもなく、良好な現像性と強固な画像強度が得られる感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より広く使用されているネガ型感光性平版印刷版は、アルミニウム板支持体表面に設けられ

た感光層がジアゾ樹脂からなるために、現像液には有機溶媒を使用せざるを得ず、現像廃液の処理やその環境への影響が懸念されている。また、ポジ型感光性平版印刷版の感光層には、 α -キノンジアジド化合物がノボラック樹脂を結合材として用いられているため、現像液にはノボラック樹脂を溶解可能なアルカリ性の珪酸塩水溶液を用いることができる。しかし、ノボラック樹脂を溶解可能なアルカリ現像液の pH は13程度で、このような高 pH 現像液は、皮膚や粘膜に付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意を必要とした。また、珪酸塩はアルカリ性領域では安定であるが、中性ではゲル化、不溶化し、また蒸発乾固するとフッ化水素酸のような強烈な酸にしか溶けなくなる欠点を持っており、実際、自動現像機の現像槽周辺の液はねによる固化物の汚れや、現像廃液を廃棄する際の中和による不溶化物の析出等がその実害として挙げられる。

【0003】一方、従来より、アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層を有する感光性平版印刷版は、画像露光した後、支持体上に画像を形成するための現像液として、アルカリ金属の珪酸塩、燐酸塩、炭酸塩、水酸化物等、および有機アミン化合物等の水溶液が用いられている。しかし、これら従来の現像液は、経時的および繰り返しの使用により、現像性能が低下し易く、また、非画像部での感光層の抜け性も不十分であり、結果として、現像性および画像強度が必ずしも市場の要求を満たすものではない。

【0004】これに対して、この経時および繰り返しの使用による現像性能の低下を抑えるべく、特開平5-88377号公報には、ガラス基板表面に形成した感光性樹脂組成物層を、例えば、 $\text{pH}10$ 前後の炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液で現像することが提案されている。しかしながら、本発明者は、この現像液を、アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層を有する感光性平版印刷版に適用したところ、非画像部での感光層の抜け性が必ずしも十分とは言えず、良好な現像性および強固な画像強度は得られなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された感光性平版印刷版を現像するにおいて、経時や繰り返しの使用による現像性能の低下が抑えられると共に、非画像部の汚れもなく、良好な現像性と強固な画像強度が得られる感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、感光層を構成する光重合

型感光性樹脂組成物として特定のものをを用い、かつ、pHを特定の範囲に規定すると共に導電率を特定の範囲に規定した、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の混合物の水溶液を用いて現像することにより目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明は、アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合材からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版を、画像露光した後、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液であって、pH8.5～11.5、導電率3～30mS/cmの現像液で現像する感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、アルミニウム板支持体としてのアルミニウムとは、アルミニウムまたはその合金を意味し、その厚さは、通常、0.05～1mm程度である。これらのアルミニウム板支持体は、その表面への感光層の形成に先立ち、通常、脱脂処理、粗面化処理（砂目立て処理）、陽極酸化処理、および水洗浄処理等の表面処理が施される。

【0008】脱脂処理は、溶剤を用いて拭き取り、浸漬、蒸気洗浄する方法、アルカリ水溶液を用いて浸漬、噴霧した後、酸水溶液中で中和する方法、界面活性剤を用いて浸漬、噴霧する方法等の常法に従い、通常、室温～80℃程度の温度で、1秒～1分程度の時間でなされる。

【0009】次いで施される粗面化処理（砂目立て処理）は、ブラシ研磨法、ボール研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の機械的処理方法、電解エッチング法、化学エッチング法、液体ホーニング法等の常法に従い、通常、表面平均粗さ0.1～1.5μm程度に粗面化がなされる。中で、塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により電解を行う電解エッチング法が好適である。

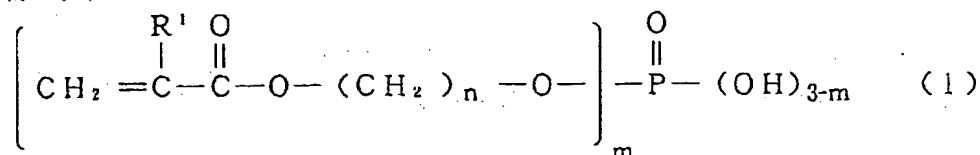
【0010】次いで、必要に応じて酸又はアルカリ水溶液中でデスマット処理が施された後、施される陽極酸化処理は、硫酸、修酸、磷酸、クロム酸、マロン酸等の1種または2種以上を含む水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行うことによりなされ、これにより形成される酸化皮膜量は、通常、1～50mg/dm²である。中で、硫酸を含む水溶液を電解液とする方法が好適であり、具体的には、例えば、特開昭58-213894号公報に記載されるように、硫酸5～50重量%、温度5～50℃、電流密度1～60A/dm²で5～60秒間程度行われる。

【0011】その後施される水洗浄処理は、水道水、地下水等をそのまま、または軟化して用い、通常、室温～40℃程度の温度で、1秒～5分程度の時間、シャワー、スプレー、浸漬、塗布等することによりなされる。

【0012】本発明において、表面処理された前記アルミニウム板支持体表面に形成された感光層を構成する光重合型感光性樹脂組成物の一成分としてのエチレン性不飽和結合含有単量体とは、光重合型感光性樹脂組成物が活性光線の照射を受けたとき、他の一成分としての光重合開始剤の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなエチレン性不飽和結合を含有する化合物を言い、従って、ここで言う単量体の意味するところは、いわゆる重合体に相対する概念であって、狭義の単量体以外にも、二量体、三量体やオリゴマーをも包含するものである。

【0013】本発明におけるこのエチレン性不飽和結合含有単量体としては、具体的には、例えば、(1) アクリル酸およびメタクリル酸（なお、以降、両者を纏めて「(メタ)アクリル酸」と言うことがある。）等の不飽和カルボン酸、(2) これらのアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン等の外、(3) エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、および同様のイタコネート、クロトネート、マレエート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、(4) ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、(5) エチレングリコールと(メタ)アクリル酸とフタル酸との縮合物、ペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とテレフタル酸との縮合物、ブタンジオールとグリセリンと(メタ)アクリル酸とアジピン酸との縮合物等のポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸と多価カルボン酸との縮合物、(6) トリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとの付加反応物のようなウレタン(メタ)アクリレート、(7) 多価エポキシ化合物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとの付加反応物のようなエポキシ(メタ)アクリレート、(8) エチレンビス(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド、(9) フタル酸ジアリル等のアリルエステル、(10) ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物、等が挙げられる。

【0014】さらに、本発明において好適なエチレン性不飽和結合含有単量体として、前記エチレン性不飽和結合含有単量体と(メタ)アクリロイル基含有燐酸エステルとの単量体混合物が挙げられ、その(メタ)アクリロイ



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、nは1～25の整数を、mは1または2を示す。)

【0016】前記式(1)で表されるものの中で、本発明に用いられるものは単体でも混合体であってもよいが、nが1～10であるものが耐刷性および非画像部の抜け性の面で特に好ましく、具体的には、メタアクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(メタアクリロイルオキシエチル)ホスフェート等が挙げられる。本発明において、エチレン性不飽和単量体全体に占めるこの(メタ)アクリロイル基含有燐酸エステルの含有量は、1～60重量%、特に2～40重量%であるのが好ましい。この範囲においては、感光層としての露光感度、耐刷性が向上すると共に、現像性が改善される。

【0017】また、本発明において、感光層を構成する光重合型感光性樹脂組成物の一成分としての光重合開始剤としては、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 4-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピロリル)フェニル)等のチタノセン化合物、および、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フル

ル基含有燐酸エステルとして、特に、下記式(1)で表されるものが好適である。

【0015】

【化1】

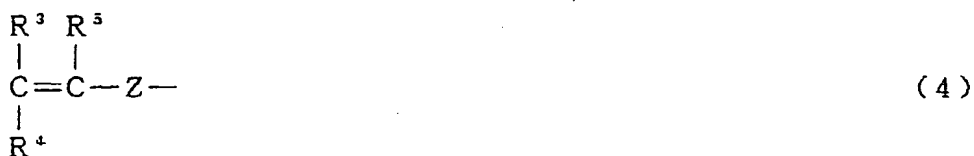
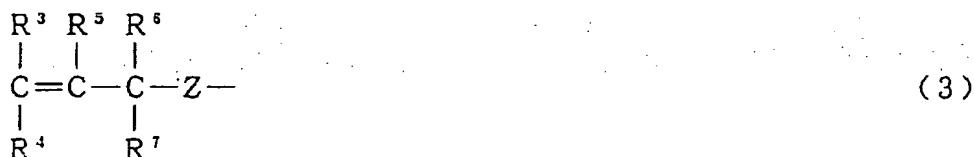
オロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ヨードフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο-クロロ-p-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)ビイミダゾール等のハロゲン置換芳香族環を有するヘキサアリアルビイミダゾール化合物が、感光層としての支持体への密着性、露光感度、および保存性の面から好適に用いられるが、その他に、ハロゲン化炭化水素誘導体、ジアリアルヨードニウム塩、有機過酸化物等が挙げられる。

【0018】また、本発明において、感光層を構成する光重合型感光性樹脂組成物の一成分としての高分子結合材としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独または共重合体、ならびに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アセチルセルロース等が挙げられる。中で、カルボキシル基含有重合体が好適であり、具体的には、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体が好ましく、このカルボキシル基含有重合体の酸価は10～250、重量平均分子量は0.5～100万であるのが好ましい。

【0019】さらに、本発明における高分子結合材は、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものであるのが好適であり、そのエチレン性不飽和結合として、特に、下記式(2)、(3)、および(4)で表されるものが好適である。

【0020】

【化2】



【0021】(式中、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 $R^3 \sim R^7$ は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、または、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基を示し、 Z は酸素原子、硫黄原子、イミノ基、または、アルキルイミノ基を示す。)

【0022】前記式(2)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、カルボキシ基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジリソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、および、特開平1-289820号公報に開示されるような脂環式エポキシ基含有不飽和化合物等を、80~120℃程度の温度、1~50時間程度の時間で、カルボキシ基含有重合体の有するカルボキシ基の5~90モル%、好ましくは30~70モル%程度を反応させることにより製造される。

【0023】また、前記式(3)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリ

ル(メタ)アクリレート、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、また、前記式(4)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、ビニル(メタ)アクリレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、1-プロペニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、それぞれ、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、またはさらに不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を10~90モル%、好ましくは30~80モル%程度となるように共重合させることにより製造される。

【0024】本発明において、感光層を構成する光重合型感光性樹脂組成物としての前記エチレン性不飽和結合含有単量体、前記光重合開始剤、および前記高分子結合材の使用割合は、エチレン性不飽和結合含有単量体100重量部に対して、光重合開始剤は0.1~80重量部、特には0.5~60重量部であるのが好ましく、高分子結合材は10~400重量部、特には20~200重量部であるのが好ましい。

【0025】なお、本発明において、光重合型感光性樹脂組成物としては、前記エチレン性不飽和結合含有単量体、前記光重合開始剤、および前記高分子結合材の外に、活性光線の照射時に光重合開始剤を活性化して効果的に活性ラジカルを発生させるために、例えば、米国特許第3479185号明細書に開示されるロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーン等のトリフェニルメタン系ロイコ色素、エリスロシンやエオシンY等の光還元性染料、米国特許第3549367号、同第3652275号各明細書に開示されるミヒラーズケトンやアミノステリルケトン等のアミノフェニルケトン類、米国特許第3844790号明細書に開示される β -ジケトン類、米国特許第4162162号明細書に開

示されるインダノン類、特開昭52-112681号公報に開示されるケトクマリン類、特開昭59-56403号公報に開示されるアミノスチレン誘導体やアミノフェニルブタジエン誘導体、米国特許第4594310号明細書に開示されるアミノフェニル複素環類、米国特許第4966830号明細書に開示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338号公報に開示されるピロメテン系色素等の増感剤を、前記エチレン性不飽和結合含有単量体100重量部に対して0.01~20重量部、特には0.05~10重量部使用するのが好ましく、さらに同様の目的で、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、N-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル等の水素供与性化合物を、0.01~30重量部、特には0.05~20重量部使用するのが好ましい。

【0026】さらに、光重合型感光性樹脂組成物としては、必要に応じて、各種添加剤、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤を2重量部以下、有機または無機の染料からなる着色剤を20重量部以下、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤を40重量部以下、三級アミンやチオール等の感度特性改善剤、その他色素前駆体等を30重量部以下、添加してもよい。

【0027】本発明における光重合型感光性樹脂組成物は、以上の前記エチレン性不飽和結合含有単量体、前記光重合開始剤、および前記高分子結合材、ならびに、前記増感剤、前記水素供与性化合物、前記添加剤等を、例えば、シクロヘキサノン、アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エタノール等の溶媒の溶液として、例えば、ディップコート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート等の従来公知の方法により、前記アルミニウム板支持体表面に、乾燥膜厚が0.1~10g/m²程度となるように塗布し乾燥することにより、感光性平版印刷版の感光層とされる。

【0028】なお、この際、感光層を保護するために、塗布後の版の搬送ロール等の感光層と接触する部材としてテフロン等の材質のものが好適に用いられる。また、通常、前記感光層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース等の酸素遮蔽層が設けられる。

【0029】本発明における前記光重合型感光性樹脂組成物の感光層を、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレ

ーザー、ヘリウムネオンレーザー等の従来公知の活性光源で画像露光した後、現像処理することにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。

【0030】本発明において現像に用いる現像液は、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液であって、pH8.5~11.5、導電率3~30mS/cmのものである。ここで、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、中で、ナトリウムが好ましい。また、pHは、8.5~11.5であることが必須であり、9.0~11.0であるのが好ましく、9.0~10.5であるのがさらに好ましい。また、導電率は、3~30mS/cmであることが必須であり、5~25mS/cmであるのが好ましく、8~20mS/cmであることがさらに好ましく、10~17mS/cmであることが特に好ましい。

【0031】現像液が炭酸塩と炭酸水素塩の混合物以外のアルカリ金属塩からなる場合は、前記範囲のpHおよび導電率であっても、経時および繰り返しの使用による現像性能の低下が生じる。また、炭酸塩と炭酸水素塩の混合物からなる場合であっても、pHが前記範囲を下回ると、画像形成ができなくなり、前記範囲を上回ると、空気中の炭酸ガスによる劣化等により現像性能の低下が生じる。また、導電率が前記範囲を下回ると、アルミニウム板支持体表面の感光性樹脂組成物の溶出が困難となって画像形成ができず、前記範囲を上回ると、非画像部に残膜を生じることとなり、いずれも現像性能が低下する。

【0032】前記現像液は、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の両者を同一水中に添加、溶解して作製したものであっても、両者のそれぞれの水溶液を混合して作製したものであってもよい。

【0033】また、前記現像液には、画質向上、現像時間の短縮等を目的として、必要に応じて、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン系、アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性の界面活性剤、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、アロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の水溶性有機溶剤、水酸基またはカルボキシル基を有する低分子化合物、消泡剤、硬水軟化剤等を添加することができる。

【0034】本発明における感光性平版印刷版の前記現像液による現像は、常法に従って、0~60℃、好ましくは15~45℃程度の温度で、例えば、露光処理した

平版印刷版を現像液に浸漬することにより行う。この際、現像液中のアルカリ金属の炭酸塩の濃度をA（モル／リットル）、アルカリ金属の炭酸水素塩の濃度をB（モル／リットル）、液温をT（℃）として、下記の三つの式を同時に満足した条件で現像することにより、繰り返し使用による現像液の現像性能の低下を抑えることができる。

$$0.0001 \leq A \leq 1$$

$$0 \leq T \leq 60$$

$$(100-T) A^{0.6} / 2 \leq 75 B \leq (100-T) A^{0.6}$$

【0035】即ち、アルカリ金属の炭酸塩（ M_2CO_3 ）水溶液とアルカリ金属の炭酸水素塩（ $MHCO_3$ ）水溶液との混合液においては、両者共に完全にイオンに解離し、 M^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- といったイオン種を生じる。そして、 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow (\leftarrow) H_2CO_3$ の平衡反応により混合水溶液中には M^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- の三者の平衡が存在する。従って、 M_2CO_3 水溶液と $MHCO_3$ 水溶液との比率を適宜選択して混合水溶液のpHを所定の範囲に調整するならば、 H_2CO_3 の濃度を空気中の CO_2 の分圧とバランスさせて CO_2 の吸収および放出を十分抑えることができ、上記の三つの式を同時に満足したときにこれが可能となる。ここで、各成分が水中に溶解した状態で存在すればよく、解離しない状態で存在することを必須としない。

【0036】現像液で現像処理した感光性平版印刷版は、通常、水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、

アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理する。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、使用したアルミニウム板支持体、エチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合材、ならびに現像液は、以下の通りである。

【0038】アルミニウム板支持体

支持体①

アルミニウム板を3重量%水酸化ナトリウムで脱脂し、11.5g／リットル塩酸浴中で、25℃、80A／dm²の電流密度で11秒間、電解エッチングし、水洗後、30重量%硫酸浴中で、30℃、11.5g／dm²の電流密度で15秒間、陽極酸化処理し、水洗、乾燥した支持体。

支持体②

支持体①を、さらに1重量%メタ珪酸ナトリウム水溶液で、85℃で30秒間、親水化処理し、水洗、乾燥した支持体。

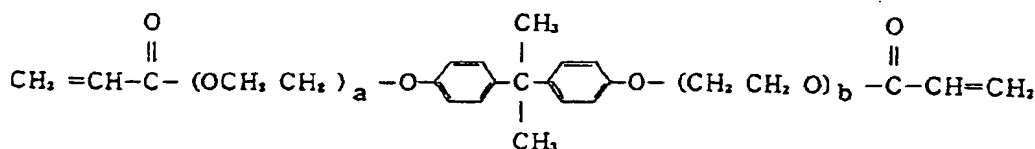
【0039】エチレン性不飽和結合含有単量体

単量体①

下記の化合物。

【0040】

【化3】



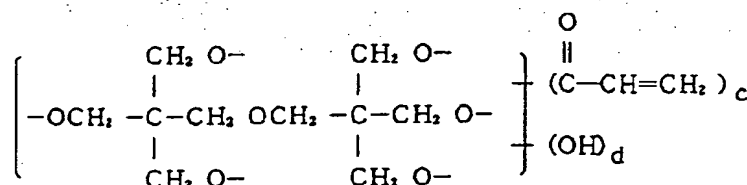
（但し、 $a+b=4$ である。）

単量体②

下記の化合物。

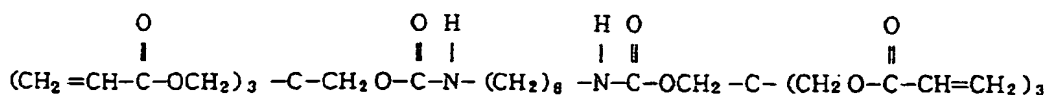
【0041】

【化4】



（但し、 $c=6$ で $d=0$ のものと $c=5$ で $d=1$ のものと混合物である。）

単量体③



単量体④

下記の化合物。

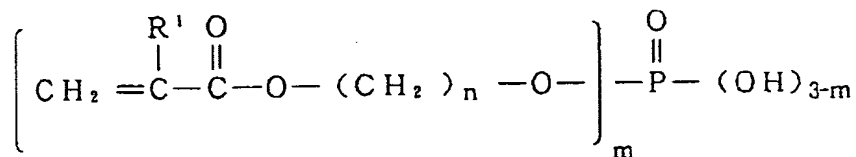
下記の化合物。

【0042】

【化5】

【0043】

【化6】



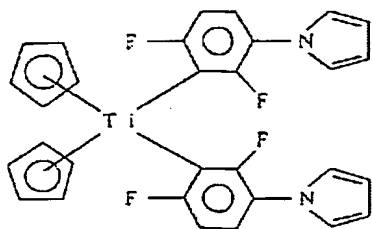
(但し、 $m=1$ のものと $m=2$ のものとモル比1:1の混合物である。)

【0044】光重合開始剤

下記の化合物

【0045】

【化7】



【0046】高分子結合材

高分子結合材①

メチルメタクリレート(35モル%) / イソブチルメタクリレート(20モル%) / イソブチルアクリレート(10モル%) / メタクリル酸(35モル%) 共重合体(重量平均分子量7万)。

高分子結合材②

前記高分子結合材①に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物(酸化60、メタクリル酸成分のカルボキシル基の60モル%が反応)。

【0047】高分子結合材③

ビニルメタクリレート(60モル%) / メチルメタクリレート(20モル%) / メタクリル酸(20モル%) 共重合体(重量平均分子量14万)。

【0048】現像液

現像液①

炭酸ナトリウム0.003モルと炭酸水素ナトリウム0.01モルを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(竹本油脂社製、「パイオニンA-41B」)20gを加えた水溶液(pH9.3、導電率2.6mS/cm)。

現像液②

現像液①に、塩化ナトリウム5gを加えた水溶液(pH9.3、導電率11mS/cm)。

現像液③

炭酸ナトリウム0.03モルと炭酸水素ナトリウム0.10モルを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)80ミリリットルを加えた水溶液(pH9.3、導電率12mS/cm)。

現像液④

炭酸ナトリウム0.04モルと炭酸水素ナトリウム0.

24モルを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)50ミリリットルを加えた水溶液(pH9.3、導電率22mS/cm)。

現像液⑤

炭酸ナトリウム0.18モルと炭酸水素ナトリウム0.60モルを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)80ミリリットルを加えた水溶液(pH9.3、導電率60mS/cm)。

現像液⑥

炭酸ナトリウム0.07モルと炭酸水素ナトリウム0.08モルを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)80ミリリットルを加えた水溶液(pH10.3、導電率15mS/cm)。

現像液⑦

炭酸ナトリウム5gを1リットルの水に溶かし、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)50ミリリットルを加えた水溶液(pH11.5、導電率10mS/cm)。

現像液⑧

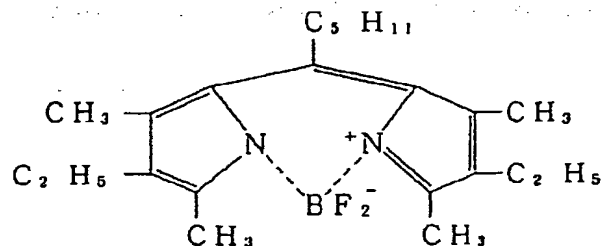
水酸化カリウム(85%グレーン)5.32g、A珪酸カリウム14.99g、界面活性剤(花王社製、「ベレックスNBL」)15.21g、およびp-tert-ブチル安息香酸3gを水260gに溶かした水溶液(pH13.8、導電率45mS/cm)。

【0049】実施例1~5、比較例1~3

表1に示すように、エチレン性不飽和結合含有単量体の混合物を用い、該単量体100重量部に対して、光重合開始剤18.2重量部、高分子結合材81.8重量部、さらに、下記式で示される増感剤5.5重量部、

【0050】

【化8】



【0051】2-メルカプトベンゾチアゾール9.1重量部、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル18.2重量部、銅フタロシアニン顔料5.5重量部、および、シクロヘキサノン1982重量部を加えた光重合型感光性樹脂組成物塗布液を、それぞれ表1に示す支持体にバーコーターを用いて乾燥膜厚が2g/m²となるように塗布、乾燥し、さらにその上に、ポリビニルア

ルアルコール水溶液をバーコーターを用いて乾燥膜厚が3 g/m² となるように塗布、乾燥することにより、感光性平版印刷版を作製した。

【0052】得られたそれぞれの感光性平版印刷版について、回折分光照射装置（ナルミ社製、「RM-23」）を用いて露光した後、表1に示す現像液を用い25℃で現像し、得られた重合、硬化画像の高さより、波長488nmの光線による光重合、硬化に要する光エネルギー量を求め、露光感度を評価した。また、得られたそれぞれの感光性平版印刷版について、未露光のまま、表1に示す現像液を用い25℃で30秒間浸漬してからスポンジで5回擦ることにより現像を行った後、メチルセロソルブ一滴を落として乾燥させ、現像インク（コニカ社製、「SPO-1」）でインク盛りをすることにより、非画像部のインク着肉性を観察し、現像性を評価した。全くインクがのらないレベルを○、メチルセロソルブ滴下跡にフリンジが発生するレベルを△、全体にイン

クが着肉するレベルを×とした。

【0053】さらに、得られたそれぞれの感光性平版印刷版を空冷アルゴンレーザー（大日本スクリーン社製、「PI-R」）で100μj/cm²の露光量で走査露光した後、表1に示す現像液を用い25℃で現像処理し、1%小点の再現性を評価した。完全に再現しているレベルを○、小点を完全に再現しているものの一部の小点がやや細りぎみであるレベルを△、小点の一部が再現していないレベルを×とした。引き続いて、得られた平版印刷版を印刷機（三菱重工社製、「DAIYA-1F-2型」）を用いて印刷し、画線部（120線、4%の小点）が跳ぶまでの印刷枚数で耐刷性を評価した。以上の露光感度、現像性、小点再現性、および耐刷性の評価結果を表1に示した。

【0054】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
感光性樹脂組成物（重量部）								
・エチレン性不飽和単量体①	9.0	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	41.8	
結合含有単量体単量体②	45.5							54.5
単量体③	45.5	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
単量体④		18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	45.5
・光重合開始剤開始剤①	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
・高分子結合材結合材①	81.8							81.8
結合材②		81.8		81.8		81.8	81.8	
結合材③			81.8		81.8			
アルミニウム支持体	②	①	①	①	①	①	①	②
現像液	③	④	③	②	⑥	①	⑤	⑤
感光性平版印刷版性能								
・露光感度（μj/cm ² ）	150	60	40	90	40	不可	70	90
・現像性	○	○	○	○	○	不可	×	×
・小点再現性	○	○	○	○	○	不可	△	△
・耐刷性（万枚）	10	15	15	20	10	—	15	10

【0055】実施例6～7、比較例4～5
ポリビニルアルコール層を設けなかった外は前記実施例2におけると同様にして作製した感光性平版印刷版について、表2に示すそれぞれの現像液を用い25℃で現像し、現像液の繰り返し使用による現像性の低下の度合い

を、現像時間と、pH、ΔOH量を測定することにより評価した。なお、併せて、それぞれの現像液の一晩放置後のpHも測定した。得られた結果を表2に示した。

【0056】

【表2】

表2

	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5
現像液	③	④	⑦	⑧
初回使用時 ・現像時間(秒) ・pH	20 9.25	30 9.20	20 11.46	15 13.79
5m ² /リットル使用後 ・現像時間(秒) ・pH ・ΔOH(モル/リットル)	20 9.21 1.6×10^{-4}	30 9.20 0	40 10.90 6.4×10^{-4}	30 13.60 1.5×10^{-1}
一晩放置後のpH	9.25	9.17	11.35	13.65

【0057】実施例8～9、比較例6～7

前記現像液③を用い、ポリビニルアルコール層を設けなかった外は前記実施例2におけると同様にして作製した感光性平版印刷版(実施例8)、ポリビニルアルコール層を設けなかったことと支持体②を用いたことの外は前記実施例2と同様にして作製した感光性平版印刷版(実施例9)、および、ノボラック系ポジ型感光性平版印刷版(三菱化学社製、「PM-1」)(比較例6)、ジアゾ系ネガ型感光性平版印刷版(三菱化学社製、「NW-1」)(比較例7)のそれぞれについて、前記実施例におけると同様にして現像性を評価した。その結果、実施

例8および実施例9では○、比較例6では現像不可、比較例7では×であった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、アルミニウム板支持体表面に光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された感光性平版印刷版を現像するにおいて、経時や繰り返しの使用による現像性能の低下が抑えられと共に、非画像部の汚れもなく、良好な現像性と強固な画像強度が得られる感光性平版印刷版の現像方法、およびそれに用いる現像液を提供することができる。